

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-346345

(43)Date of publication of application : 03.12.2002

(51)Int.Cl. B01D 63/02
B01D 63/00
B29C 39/10
B29C 39/38
C08G 59/06
// B29K 63:00
B29L 31:14

(21)Application number : 2001-225764

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 26.07.2001

(72)Inventor : AKIMOTO TATSUO
NISHIMURA TETSUO
HATANO YUKIO

(30)Priority

Priority number : 2001084729 Priority date : 23.03.2001 Priority country : JP

(54) METHOD FOR PRODUCING HOLLOW FIBER MEMBRANE MODULE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a hollow fiber membrane module in which a non-permeable part and a crack in an adhesion-fixed part and peeling from a case do not occur even when a large-size module at least 150 cm² in inner part minimum cross-sectional area is produced by a standing potting method.

SOLUTION: A hollow fiber bundle is housed in a case of at least 150 cm² inner part minimum cross-sectional area. When the end part of the hollow fiber bundle is adhesion-fixed by a resin by the standing potting method, the highest temperature during the curing reaction of the resin is controlled to be 120°C or below.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-346345

(43)Date of publication of application : 03.12.2002

(51)Int.Cl. B01D 63/02

B01D 63/00

B29C 39/10

B29C 39/38

C08G 59/06

// B29K 63:00

B29L 31:14

(21)Application number : 2001-
225764

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing :

26.07.2001

(72)Inventor : AKIMOTO TATSUO

NISHIMURA TETSUO

HATANO YUKIO

(30)Priority

(54) METHOD FOR PRODUCING HOLLOW FIBER MEMBRANE MODULE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a hollow fiber membrane module in which a non-permeable part and a crack in an adhesion-fixed part and peeling from a case do not occur even when a large-size module at least 150 cm² in inner part minimum cross-sectional area is produced by a standing potting method.

SOLUTION: A hollow fiber bundle is housed in a case of at least 150 cm² inner part minimum cross-sectional area. When the end part of the hollow fiber bundle is adhesion-fixed by a resin by the standing potting method, the highest temperature during the curing reaction of the resin is controlled to be 120°C or below.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's
decision of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

**JPO and NCIP are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The internal minimum cross sectional area is 2 150cm. The manufacture approach of the hollow fiber module which contains a hollow fiber bundle in the above case, faces the edge of this hollow fiber bundle carrying out adhesion immobilization by resin by the standing potting method, and controls the maximum temperature of the hardening reaction time of said resin at 120 degrees C or less.

[Claim 2] The manufacture approach of a hollow fiber module according to claim 1 that the filling factor of the hollow fiber bundle in said adhesion fixed part is 40 - 70%.

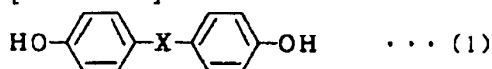
[Claim 3] The manufacture approach of the hollow fiber module according to claim 1 or 2 which makes resin viscosity at the time of initiation of said standing potting method the range of 100 - 5,000 mPa-s.

[Claim 4] The manufacture approach of the hollow fiber module according to claim 1 to 3 which makes resin grouting velocity of said standing potting method

1-100g range for /.

[Claim 5] The manufacture approach of a hollow fiber module according to claim 1 to 3 that said resin is an epoxy resin which has the bisphenol expressed with the following general formula (1).

[Formula 1]



(Here, X shows an alkylene group.)

[Claim 6] The formula of the following [X / in said general formula (1)] (2)

[Formula 2]



(-- here, R1 and R2 express $C_n H_{2n+1}$ (however, integer of $n=0$ or $n \geq 2$).) -- the manufacture approach of a hollow fiber module according to claim 5 expressed.

[Claim 7] The manufacture approach of a hollow fiber module according to claim 1 to 4 that said resin is a bisphenol female mold epoxy resin.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacture approach of the hollow fiber module which contains a hollow fiber bundle and carries out adhesion immobilization by resin by the standing potting method into a large-scale case in more detail about the manufacture approach of a hollow fiber module.

[0002]

[Description of the Prior Art] Recently, a hollow fiber module is beginning to be used as an alternative of the conventional sand filtration method as a filtration means of tap water centering on simple purification plant. This is because having the outstanding engine performance which can cut the bacteria which were not able to be removed, a virus, etc. attracts attention by the conventional sand filtration method by the hollow fiber module.

[0003] This hollow fiber module consists of a configuration which carried out the ready bundle of the bundle of the hollow fiber of hundreds - 10,000 numbers, contained it in the tubed case and carried out adhesion immobilization of the edge by resin. As that adhesion fixed approach There are a centrifuge method which makes liquefied non-hardening resin permeate between hollow fibers using a centrifugal force, and the standing potting method made to permeate between hollow fibers by sending the liquid by the metering pump or the head and making liquefied non-hardening resin flow automatically.

[0004] However, for the hollow fiber module used for filtration of tap water, the internal minimum cross sectional area of the case where relation to the restoration film surface product which processes a lot of water becomes large is 2 at least 150cm. It is desirable to use the above large-sized module. In this case, if it is going to manufacture a hollow fiber module by the former centrifuge method, since centrifugal molding equipment will be enlarged, and a large amount of investment will be needed in connection with it, and the amount of

resin will increase and the reaction setting time will become long, great power consumption is taken to maintain that at-long-intervals alignment movement to harden, and becoming cost quantity is not avoided. On the other hand, since the latter standing potting method does not need special and large-sized equipment like a centrifuge method, it has the advantage that a hollow fiber module can be manufactured by low cost.

[0005] However, by low cost, by the standing potting method which can be manufactured, it becomes very difficult to make a lot of non-hardening resin permeate the clearance between hollow fiber bundles proper only in a natural flow for the reason for large-sized modules, and resin does not flow into a clearance proper but tends to produce the non-osmosis. Moreover, although the bisphenol A mold epoxy resin was excellent especially as resin for potting, there was a problem which hardening reaction temperature will become high if the amount of resin increases a sake [for large-sized modules], therefore a crack arises in a resin fixed part by the heat shrink at the time of cooling, or exfoliates from a case.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is 2 the internal minimum cross sectional area of 150cm. Also when manufacturing the above large-sized module by the standing potting method, it is in offering the manufacture approach of the hollow fiber module which produces neither un-permeating, nor a crack and exfoliation with a case in an adhesion fixed part.

[0007]

[Means for Solving the Problem] For the manufacture approach of the hollow fiber module of this invention of attaining the 1st purpose of the above, the internal minimum cross sectional area is 2 150cm. A hollow fiber bundle is contained in the above case, the edge of this hollow fiber bundle is faced carrying out adhesion immobilization by resin by the standing potting method, and it is characterized by controlling the maximum temperature of the hardening reaction time of said resin at 120 degrees C or less.

[0008] Thus, since the heat shrink at the time of cooling is small controlled by making it harden, controlling the maximum temperature of the hardening reaction time of resin at 120 degrees C or less, un-permeating in an adhesion fixed part, and a crack and exfoliation with a case can be lost.

[0009]

[Embodiment of the Invention] For the case used for receipt of a hollow fiber bundle in this invention, the internal minimum cross sectional area is 2 150cm. The above large-scale case is used. The hollow fiber module which uses this large-scale case is effective as a filtration means for tap water to perform a lot of filtration processings especially.

[0010] As for the filling factor of the hollow fiber contained in a large-scale case, i.e., the filling factor of the hollow fiber defined by the rate that total indicator of a profile cross sectional area occupies to the cross sectional area of a case adhesion fixed part wall outside a hollow fiber, it is desirable to make it 40 - 70% of range. If the filling factor of a hollow fiber is less than 40%, it becomes impossible to fully demonstrate the filtration capacity per unit time amount of a hollow fiber module. Moreover, if a filling factor is larger than 70%, the reinforcement of an adhesion fixed part will become inadequate, and the washing removal nature for the suspended matter which is easy to be caught between film will get worse.

[0011] This invention is 2 the internal minimum cross sectional area of 150cm as mentioned above. While containing a hollow fiber bundle in the above large-scale case, non-hardening resin is made immersed in the hollow fiber membrane bundle end section by the standing potting method, the hardening reaction of the resin is carried out, and adhesion immobilization is carried out. although hardening reaction temperature becomes high in connection with it since the amount of the resin for adhesion used also increases by using a large-scale case -- the maximum temperature of the hardening reaction time -- temperature -- most -- ** -- a hardening reaction is terminated, controlling to become 120 degrees C or less also at the resin adhesion fixed part core temperature

considered to become high. It is good to control preferably to become 90 degrees C or less, and to terminate a hardening reaction.

[0012] Thus, by carrying out temperature control of the maximum temperature of hardening reaction time to 120 degrees C or less, exfoliation with the crack initiation and the case by the heat shrink at the time of cooling in an adhesion fixed part can be controlled. In addition, the maximum temperature of hardening reaction time can measure temperature sensors, such as a thermocouple, by preparing in the applicable part in ****.

[0013] Although not limited especially as a means to control hardening reaction temperature, for example, control which delays a hardening reaction by addition of a filler is carried out, a temperature rise can be controlled, or cooling control of the potting section can be carried out by cooling water or cooling air, and a temperature rise can be controlled. As a curing agent used for reaction control, aliphatic series polyamine, aromatic amine, an organic-acid anhydride system, a denaturation amine, etc. can be used, and aliphatic series polyamine is desirable especially. Moreover, in order to suppress advance of a reaction, even if it adds a reaction retarder, it does not interfere.

[0014] As for the viscosity of potting resin, it is desirable as viscosity when starting the standing potting method to make it the range of 100 - 5,000 mPa-s. The range of this viscosity has magnitude which is extent in which impregnation nature to the adhesion fixed part of non-hardened resin is not spoiled, and a part permeates the opening section of a hollow fiber. The film opening section of a hollow fiber is the cavernous section formed in order to give a filtration function in the thickness between a film front face and a film inside, and a water permeate flow and separability ability are decided by the hole size of this cavernous section, and hole formation distribution.

[0015] As mentioned above, by permeating the opening section in the film, some potting resin discovers an anchor effect and it strengthens the adhesive strength between hollow fibers and between a hollow fiber and a case. If the resin viscosity at the time of the standing potting method initiation is lower than 100

mPa-s, since the amount of resin which permeates the opening section in the film will increase too much, resin passes the film, and reaches to a centrum and modular permeable ability is reduced. Moreover, when higher than 5,000 mPa-s, since resin does not permeate the opening section in the film, the adhesive property of hollow fibers may fall, and the film and resin may exfoliate by the case. Moreover, exfoliation from the crack initiation and the case of adhesion resin after hardening is made hard to generate, in order to also control generation of heat by the hardening reaction and to make heat shrink stress small by adjusting viscosity to the above-mentioned range.

[0016] Moreover, it is good for a certain thing to make it 30 - 100 capacity % desirable still more preferably more than 1 capacity % to the opening section in the film as an amount of the resin made to permeate the opening section in the film as mentioned above.

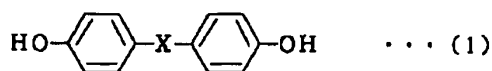
[0017] In addition, it sets to this invention and the viscosity of resin is JIS by the Brookfield mold rotational viscometer to the ambient temperature at that time about the liquefied resin at the time of potting initiation. The value measured based on K7117 is said.

[0018] The reinforcement of the hardened resin can be raised to the resin for potting by adding a filler as occasion demands. As a filler for that, what does not participate in the hardening reaction of the resin for adhesion (epoxy etc.) chemically is used. For example, a silica, a calcium carbonate, a glass fiber, etc. can be mentioned and a silica is desirable also in especially inside. As an addition of this filler, it is good to carry out [of adhesives resin] to about 1 - 50% of the weight preferably 1% of the weight or more.

[0019] In this invention, although it will not be limited especially if the resin for potting is thermosetting resin, especially an epoxy resin is desirable. Moreover, the epoxy resin which has the bisphenol expressed with the following general formula (1) as an epoxy resin is desirable.

[0020]

[Formula 3]



(Here, X shows an alkylene group.)

Moreover, the bisphenol female mold epoxy resin whose alkylene group X in the above-mentioned general formula (1) it is desirable still more desirable that it is resin expressed with the following formula (2), and is n= 0 in this formula (2) as a bisphenol mold resin epoxy resin is good.

[0021]

[Formula 4]



(Here, R1 and R2 express $\text{C}_n \text{H}_{2n+1}$ (however, integer of n= 0 or $n \geq 2$).)

[0022] In the above-mentioned formula (2), although the bisphenol A mold epoxy resin which is n= 1 is excellent in the point which shows high bond strength and thermal resistance as potting resin, bisphenol A of a raw material is suspected as one of the external cause-endocrine disrupting chemicals (environmental hormone) recently. Although there is a problem at this point, since the chemical structures differ, no other bisphenol mold epoxy resins other than the bisphenol A mold epoxy resin, such as the above-mentioned bisphenol female mold epoxy resin, correspond to the environmental hormone matter, but can do so the effectiveness which was excellent in bond strength and thermal resistance as potting resin.

[0023] In this invention, R8 (base resin) and H8 of latest starting time 868 made from van TIKO (curing agent) can be mentioned as desirable potting resin. R8 of base resin uses a bisphenol female mold epoxy resin as a principal component, including a filler about 44%, viscosity is about 22,000 mPa-s (25 degrees C), and specific gravity is about 1.53 (25 degrees C). Moreover, a principal component is aliphatic series polyamine, viscosity is about 180 mPa-s (25 degrees C), and the specific gravity of H8 of a curing agent is about 0.99 (25 degrees C). And when

using it for standing potting, the above-mentioned base resin R8 and a curing agent H8 are mixed, and it adjusts so that it may become the suitable viscosity 100 at the time of the potting initiation which mentioned above - 5,000 mPa-s.

[0024] Furthermore, as desirable potting resin, R14 (base resin) and H14 of latest starting time 868 made from van TIKO (curing agent) can be mentioned. R14 of base resin uses a bisphenol female mold epoxy resin as a principal component like R8, including a filler about 47%, viscosity is about 3,600 mPa-s (23 degrees C), and specific gravity is 1.49 (23 degrees C). Moreover, a principal component is aliphatic series polyamine, viscosity is about 150 mPa-s (23 degrees C), and the specific gravity of H14 of a curing agent is 0.98 (23 degrees C). Similarly, when using it for standing potting, the above-mentioned base resin R14 and a curing agent H14 are mixed, and it adjusts to the suitable viscosity 100 at the time of potting initiation - 5,000 mPa-s.

[0025] what hardens the setting time of potting resin within 48 hours -- desirable - - further -- good -- better -- what can be hardened less than [** 24 hour] is desirable from productivity.

[0026] For tension strength, 3 - 6MPa and compressive strength should just be [40 - 50MPa and the bending strength of the reinforcement of the potting resin after hardening] 10 - 15MPa extent. Although it changes with pack density to a case as strength in the condition of having carried out and changed potting of the hollow fiber membrane bundle end into the puncturing condition, for tension strength, in about 50% of filling factors, 2 - 5MPa and compressive strength should just be [10 - 20MPa and bending strength] 8 - 10MPa extent.

[0027] In the hollow fiber module of this invention, the material of a hollow fiber consists of a polyacrylonitrile, polysulfone, polyvinylidene fluoride, etc., and that [its] 1 micrometer or less of whose diameters of the micropore on the front face of the film is 0.005-0.5 micrometers especially is desirable. By having the path of such micropore, a particle and a suspended solid are efficiently removable, and also the high inhibition engine performance can be demonstrated to bacteria or a virus.

[0028] Especially for this invention, the internal minimum cross sectional area of a case is 2 150cm. It is 2 250cm, still more preferably above. It is effective when manufacturing the above large-sized hollow fiber module. Moreover, the effective film surface product on the basis of the outer diameter of the hollow fiber contained by the large-scale case is 2 40m. A certain thing is above desirable and it is 2 60m. It is still more desirable if it is above.

[0029] Although any of a metal and plastics are sufficient as the quality of the material of a case, it is good to use vinyl chloride resin, acrylonitrile ethylene propylene rubber styrene (AES) resin, acrylonitrile acrylic rubber styrene (AAS) resin, polysulfone resin, etc. preferably.

[0030] Although this invention is the approach of carrying out adhesion immobilization of the edge of the hollow fiber bundle in a large-sized hollow fiber module as mentioned above, it is desirable to carry out the laminating of the elastic resin layer inside the adhesion fixed part of the resin. Thus, by carrying out the laminating of the elastic resin layer to the adhesion interface of a hollow fiber and adhesion resin, the thread breakage of a hollow fiber can be reduced by the elastic resin layer. As resin used for an elastic resin layer, silicone is desirable, viscosity is 100 - 5000 mPa-s, and what uses a titanium system or a platinum system as a curing catalyst, and is hardened in 1 - 48 hours is good.

[0031] Drawing 1 shows an example of the hollow fiber module manufactured by this invention.

[0032] For this hollow fiber module, the internal minimum cross sectional area is 2 150cm. It has contained by making into the range of 40 - 70% of filling factors the hollow fiber bundle 3 which converged the hollow fiber 2 of a majority of hundreds - 10,000 numbers into the body case 1 of the shape of a cylinder which it is above. Among the both ends of this hollow fiber bundle 3, while adhesion immobilization of between hollow fibers is carried out by resin 13 so that one edge A (upper limit side of drawing) may carry out opening of the cut end edge of a hollow fiber 2, adhesion immobilization of that edge A is carried out at the wall of the body case 1. Moreover, the other-end section B (lower limit side of

drawing) has pasted up the edge B on the wall of the body case 1 while carrying out the closure of the cut end edge of a hollow fiber 2 by resin 13 and carrying out adhesion immobilization of between hollow fibers. The closure of the edges A and B by this resin 13 is performed by the standing potting method of this invention.

[0033] Furthermore, inside the both ends A and B by which adhesion immobilization was carried out as mentioned above by resin 13 by the standing potting method, laminating adhesion of the elastic resin 14 is carried out, respectively. Moreover, the raw water supply pipe 5 is formed in the filtration region 4 across which it faced among the above-mentioned edges A and B within the body case 1 near the Edge B side, and the air exhaust pipe 6 is formed in it near the Edge A side.

[0034] Moreover, cap case 1a is fixed to one edge A side at the outer edge side of the body case 1 where adhesion immobilization of the edges A and B was carried out, the filtered water outflow room 7 is formed in the cap case 1a, and the filtered water outlet pipe 8 is formed in the filtered water outflow room 7. Moreover, cap case 1b is fixed to the other-end section B side, a vacant room 9 is formed in the cap case 1b, and the drain pipe 10 and the air feed hopper 12 are formed in the vacant room 9. Moreover, an air distribution hole-cum-the drain hole 11 it was made to penetrate Edge B in the filtration region 4 from an air chamber is formed.

[0035] In the above hollow fiber modules, filtered water-ed is supplied to the filtration region 4 from the raw water supply pipe 5, it is filtered by exuding from the outside of a hollow fiber 2 to the inside cavernous section in the filtration region 4, and filtered water flows out of the filtered water outlet pipe 8 through the filtered water outflow room 7. Air is supplied from the air feed hopper 12 during filtration actuation, and the filtration region 4 is supplied through an air distribution hole-cum-the drain hole 11, and it is discharged from the air exhaust pipe 6, rocking a hollow fiber 2. Moreover, a part for the suspended matter which did not penetrate a hollow fiber 2 is discharged from a drain pipe 10 through an air

distribution hole-cum-the drain hole 11 at the time of wastewater.

[0036]

[Example] In the case made from example 1 vinyl chloride (the bore of 194mm, and interior [of outer-diameter 216mm:] minimum cross sectional area 238cm²) the hollow fiber made of polyacrylonitrile resin (the outer diameter of 1.3mm, bore of 0.9mm) -- 12,000 bundles (gross-area 150cm² --) It is potting resin which inserted by making it 54% of filling factors of the hollow fiber in an adhesion fixed part, and was prepared as follows at the edge with a tube pump 20 g/min It poured in and the hollow fiber module of the structure of drawing 1 was manufactured by the standing potting method.

[0037]

[Preparation of potting resin]

Bisphenol female mold epoxy resin (product made from van TIKO latest-starting-time868 R8) The 100 weight sections Aliphatic series polyamine system curing agent (product made from van TIKO latest-starting-time868 H8) 35 weight sections It is the viscosity after degassing with mixed stirring and a vacuum dryer at 25 degrees C. When the thermo sensor was inserted in the core of the 1300 mPa-s above-mentioned impregnation resin and the exoergic temperature under potting was measured, the maximum temperature was 94 degrees C.

[0038] After resin hardening, when the closure section was cut into radial with the rotation serrated knife, at all, there is neither the non-permeated section nor a crack, and it had not generated exfoliation with resin and a case, either.

[0039] The hollow fiber module was manufactured like the example 1 except having performed adjustment of example 2 potting resin as follows.

[0040]

[Preparation of potting resin]

Bisphenol female mold epoxy resin (product made from van TIKO latest-starting-time868 R14) The 100 weight sections Aliphatic series polyamine system curing agent (product made from van TIKO latest-starting-time868 H14) 33 weight sections It is the viscosity after degassing with mixed stirring and a vacuum dryer

at 23 degrees C. When the thermo sensor was inserted in the core of the 750 mPa-s above-mentioned impregnation resin and the exoergic temperature under potting was measured, the maximum temperature was 75 degrees C.

[0041] After resin hardening, when the closure section was cut into radial like the example 1, the non-permeated section or a crack were not accepted at all and had not generated exfoliation between resin and a case, either.

[0042] As example of comparison 1 potting resin, blended the aliphatic series polyamine system curing agent (** H6) 75 weight section with the bisphenol female mold epoxy resin (product made from van TIKO latest-starting-time868 R6) 100 weight section, and viscosity was prepared to 500 mPa-s, and also potting was carried out like the example 1.

[0043] When the exoergic temperature under potting of the core of impregnation resin was measured like the example 1, the maximum temperature was 155 degrees C.

[0044] After resin hardening, when the closure section was cut with the rotation serrated knife, the crack had occurred greatly in the center section.

[0045]

[Effect of the Invention] According to [as mentioned above] this invention, it is 2 the internal minimum cross sectional area of 150cm. Since the heat shrink after cooling is small controlled by making it harden, controlling resin so that the maximum temperature of the hardening reaction time becomes 120 degrees C or less when manufacturing the above large-sized module by the standing potting method, the non-permeated section in an adhesion fixed part, a crack, and exfoliation with a case can be lost.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the sectional view showing an example of the hollow fiber module manufactured by this invention.

[Description of Notations]

1 Body Case

1a, 1b Cap case

2 Hollow Fiber

3 Hollow Fiber Bundle

4 Filtration Region

5 Raw Water Supply Pipe

6 Air Exhaust Pipe

7 Filtered Water Outflow Room

8 Filtration Mizuide Tubing

9 Vacant Room

10 Drain Pipe

11 Air Distribution-cum-Drain Hole

12 Air Feed Hopper

13 Resin

14 Elastic Resin

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

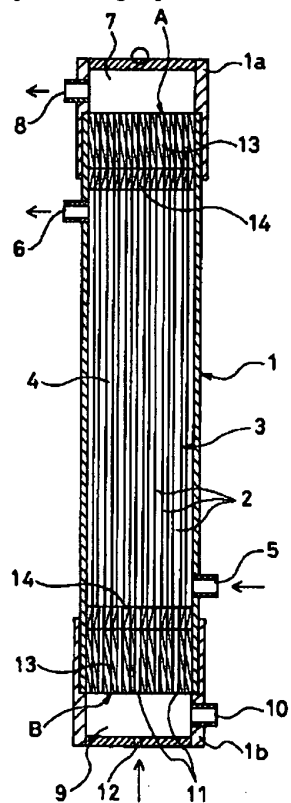
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2002-346345

(P 2002-346345A)

(43) 公開日 平成14年12月3日 (2002. 12. 3)

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	テ-マ-ド (参考)
B 0 1 D 63/02	5 0 0	B 0 1 D 63/02	4D006
63/00		63/00 5 0 0	4F204
B 2 9 C 39/10	39/38	B 2 9 C 39/10	4J036
39/38		39/38	
C 0 8 G 59/06		C 0 8 G 59/06	
審査請求	未請求	請求項の数 7	O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2001-225764 (P2001-225764)	(71) 出願人	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(22) 出願日	平成13年7月26日 (2001. 7. 26)	(72) 発明者	秋本 龍夫 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式 会社滋賀事業場内
(31) 優先権主張番号	特願2001-84729 (P2001-84729)	(72) 発明者	西村 哲夫 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式 会社滋賀事業場内
(32) 優先日	平成13年3月23日 (2001. 3. 23)	(74) 代理人	100066865 弁理士 小川 信一 (外2名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 中空系膜モジュールの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 内部最小横断面積 150 cm^2 以上の大型モジュールを静置ポッティング法で製造する場合にも、接着固定部に不浸透部や亀裂、ケースとの剥離を生じない中空系膜モジュールの製造方法を提供する。

【解決手段】 内部最小横断面積が 150 cm^2 以上のケース内に中空系膜束を収納し、該中空系膜束の端部を静置ポッティング法により樹脂で接着固定するに際し、前記樹脂の硬化反応時の最高温度を 120°C 以下に制御する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 内部最小横断面積が 150 cm^2 以上のケース内に中空糸膜束を収納し、該中空糸膜束の端部を静置ポッティング法により樹脂で接着固定するに際し、前記樹脂の硬化反応時の最高温度を 120°C 以下に制御する中空糸膜モジュールの製造方法。

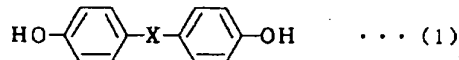
【請求項 2】 前記接着固定部における中空糸膜束の充填率が $40\sim 70\%$ である請求項 1 に記載の中空糸膜モジュールの製造方法。

【請求項 3】 前記静置ポッティング法の開始時の樹脂粘度を $100\sim 5,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ の範囲にする請求項 1 または 2 に記載の中空糸膜モジュールの製造方法。

【請求項 4】 前記静置ポッティング法の樹脂注入速度を $1\sim 100\text{ g/分}$ の範囲にする請求項 1～3 のいずれかに記載の中空糸膜モジュールの製造方法。

【請求項 5】 前記樹脂が下記の一般式 (1) で表されるビスフェノールを有するエポキシ樹脂である請求項 1～3 のいずれかに記載の中空糸膜モジュールの製造方法。

【化 1】



(ここで、X はアルキレン基を示す。)

【請求項 6】 前記一般式 (1) における X が下記の式 (2)

【化 2】



(ここで、R1 および R2 は $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ (ただし $n=0$ または $n\geq 2$ の整数) を表す。) で表される請求項 5 に記載の中空糸膜モジュールの製造方法。

【請求項 7】 前記樹脂がビスフェノール F 型エポキシ樹脂である請求項 1～4 のいずれかに記載の中空糸膜モジュールの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、中空糸膜モジュールの製造方法に関し、更に詳しくは、大型ケース内に中空糸膜束を収納して静置ポッティング法で樹脂で接着固定する中空糸膜モジュールの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 最近、簡易浄水場を中心に水道水の濾過手段として、従来の砂濾過法の代替として中空糸膜モジュールが使用され始めている。これは中空糸膜モジュールでは、従来の砂濾過法では除去できなかった細菌やウイルス等もカットすることができる優れた性能を有していることが注目されているからである。

【0003】 この中空糸膜モジュールは、数百～数万本

の中空糸膜の束を整束し、それを筒状のケースに収納して端部を樹脂で接着固定した構成からなり、その接着固定方法としては、遠心力を利用して液状の未硬化樹脂を中空糸膜間に浸透させる遠心法と、液状の未硬化樹脂を定量ポンプやヘッドにより送液し自然に流動させることにより中空糸膜間に浸透させる静置ポッティング法とがある。

【0004】 しかるに、水道水の濾過に使用する中空糸膜モジュールは、大量の水を処理する関係から、充填膜面積が大きくなるケースの内部最小横断面積が少なくとも 150 cm^2 以上の大型モジュールを使用することが好ましい。この場合、前者の遠心法で中空糸膜モジュールを製造しようとすると、遠心成型装置が大型化し、それに伴い多額の投資が必要になり、かつ樹脂量が多くなって反応硬化時間が長くなるため、その硬化する間遠心運動を維持するのに多大の消費電力を要し、コスト高になることは避けられない。これに対し、後者の静置ポッティング法は、遠心法のような特殊で大型の装置を必要としないため低コストで中空糸膜モジュールを製造することができるという利点がある。

【0005】 しかしながら、低コストで製造が可能な静置ポッティング法では、大型モジュール用のため多量の未硬化樹脂を自然流動だけで中空糸膜束の隙間に適正に浸透させることが非常に困難になり、樹脂が適正に隙間に流入せず不浸透現象を生じやすい。また、特にポッティング用樹脂としてはビスフェノール A 型エポキシ樹脂が優れているが、大型モジュール用のために樹脂量が多くなると硬化反応温度が高くなり、そのため冷却時の熱収縮により樹脂固定部に亀裂が生じたり、ケースから剥離したりする問題があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、内部最小横断面積 150 cm^2 以上の大型モジュールを静置ポッティング法で製造する場合にも、接着固定部に不浸透や亀裂、ケースとの剥離を生じない中空糸膜モジュールの製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 上記第 1 の目的を達成する本発明の中空糸膜モジュールの製造方法は、内部最小横断面積が 150 cm^2 以上のケース内に中空糸膜束を収納し、該中空糸膜束の端部を静置ポッティング法により樹脂で接着固定するに際し、前記樹脂の硬化反応時の最高温度を 120°C 以下に制御することを特徴とするものである。

【0008】 このように樹脂の硬化反応時の最高温度を 120°C 以下に制御しながら硬化させることにより、冷却時の熱収縮を小さく抑制するため、接着固定部における不浸透や亀裂、ケースとの剥離をなくすることができる。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明において、中空糸膜束の収納に使用されるケースは、内部最小横断面積が 150 cm^2 以上の大型ケースが使用される。この大型ケースを使用する中空糸膜モジュールは、特に多量の濾過処理を行う水道水用濾過手段として有効である。

【0010】大型ケースに収納する中空糸膜の充填率、すなわち中空糸膜の外輪郭横断面積の総合計がケース接着固定部内壁の横断面積に占める割合で定義される中空糸膜の充填率は、 $40\sim70\%$ の範囲にすることが好ましい。中空糸膜の充填率が 40% 未満であっては、中空糸膜モジュールの単位時間当たりの濾過能力を十分に発揮することができなくなる。また、充填率が 70% よりも大きいと、接着固定部の強度が不十分になり、かつ膜間に捕捉されやすい濁質分の洗浄除去性が悪化する。

【0011】本発明は、上記のように内部最小横断面積 150 cm^2 以上の大型ケースに中空糸膜束を収納すると共に、その中空糸膜束端部に未硬化樹脂を静置ポットティング法により浸漬させ、その樹脂を硬化反応させて接着固定する。大型ケースを使用することにより接着用樹脂の使用量も多くなるため、それに伴って硬化反応温度が高くなるが、その硬化反応時の最高温度を温度が最も高くなると考えられる樹脂接着固定部中心温度でも 120°C 以下になるように制御しながら硬化反応を終了させる。好ましくは、 90°C 以下になるように制御して、硬化反応を終了させるのがよい。

【0012】このように硬化反応時の最高温度を 120°C 以下に温度制御することにより、接着固定部における冷却時の熱収縮による亀裂の発生やケースとの剥離を抑制することができる。なお、硬化反応時の最高温度は、例えば熱電対等の温度センサを膜束内の該当箇所に設けることで測定することができる。

【0013】硬化反応温度を制御する手段としては特に限定されないが、例えば、フィラーの添加により硬化反応を遅らせる制御をして温度上昇を抑制するとか、或いは冷却水や冷却空気でポットティング部を冷却制御して温度上昇を抑制することができる。反応制御に使用する硬化剤としては、脂肪族ポリアミン、芳香族アミン、有機酸無水物系および変性アミン等が使用でき、中でも脂肪族ポリアミンが好ましい。また、反応の進行を抑えるため反応遅延剤を添加しても差し支えない。

【0014】ポットティング樹脂の粘度は、静置ポットティング法を開始する時の粘度として、 $100\sim5,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ の範囲にすることが好ましい。この粘度の範囲は、未硬化の樹脂の接着固定部への注入性を損なわ

*ず、かつ中空糸膜の空隙部に一部が浸透する程度の大きさになっている。中空糸膜の膜空隙部とは、膜表面と膜内面間の肉厚において濾過機能を持たせるために形成された空洞部であり、この空洞部の孔サイズ、孔形成分布によって透過水量や分離性能が決まる。

【0015】上記のようにポットティング樹脂の一部が、膜内の空隙部に浸透することによりアンカー効果を発現し、中空糸膜同士の相互間および中空糸膜とケースとの間の接着力を強化する。静置ポットティング法開始時の樹脂粘度が $100\text{ mPa}\cdot\text{s}$ よりも低いと、膜内空隙部に浸透する樹脂量が多くなりすぎるため、樹脂が膜を通過して中空部まで到達し、モジュールの透水性能を低下させる。また、 $5,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ よりも高いと、樹脂が膜内空隙部に浸透しないため中空糸膜同士の接着性が低下し、場合によって膜と樹脂が剥離することがある。また、粘度を上記範囲に調整することにより、硬化反応による発熱も抑制し、熱収縮応力を小さくするため、硬化後の接着樹脂の亀裂発生やケースからの剥離を発生しにくくする。

【0016】また、上記のように膜内空隙部に浸透させる樹脂の量としては、膜内空隙部に対して 1 容量%以上あることが好ましく、更に好ましくは $30\sim100$ 容量%にするといふ。

【0017】なお、本発明において樹脂の粘度とは、ポットティング開始時の液状樹脂を、その時の周囲温度にいてブルックフィールド型回転粘度計によりJIS K 7117に基づいて測定した値をいう。

【0018】ポットティング用樹脂には、必要によりフィラーを添加することにより、硬化した樹脂の強度を高めることができる。そのためのフィラーとしては、化学的に接着用樹脂（エポキシなど）の硬化反応に関与しないものが使用される。例えば、シリカ、炭酸カルシウム、ガラス繊維等を挙げることができ、中でも特にシリカが好ましい。このフィラーの添加量としては、接着剤樹脂の 1 重量%以上、好ましくは $1\sim50$ 重量%程度にするのがよい。

【0019】本発明において、ポットティング用の樹脂は熱硬化性樹脂であれば特に限定されないが、特にエポキシ樹脂は好ましい。また、エポキシ樹脂としては、下記的一般式（1）で表されるビスフェノールを有するエポキシ樹脂が好ましい。

【0020】

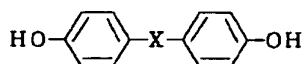
【化3】

... (1)

ましくは、同式（2）中の $n=0$ であるビスフェノールF型エポキシ樹脂がよい。

【0021】

【化4】



（ここで、Xはアルキレン基を示す。）

また、ビスフェノール型樹脂エポキシ樹脂としては、上記一般式（1）におけるアルキレン基Xが、下記の式

（2）で表される樹脂であることが好ましく、さらに好



(ここで、R1 および R2 は $\text{C}_n \text{H}_{2n+1}$ (ただし $n=0$ または $n \geq 2$ の整数) を表す。)

【0022】上記式(2)において、 $n=1$ であるビスフェノールA型エポキシ樹脂は、高い接着強度と耐熱性を示す点でポッティング樹脂として優れているが、最近、原料のビスフェノールAが外因的内分泌攪乱化学物質(環境ホルモン)の一つとして疑われている。この点では問題があるが、上記ビスフェノールF型エポキシ樹脂などの、ビスフェノールA型エポキシ樹脂以外の他のビスフェノール型エポキシ樹脂は、いずれも化学構造が異なるため環境ホルモン物質には該当せず、ポッティング樹脂として接着強度および耐熱性において優れた効果を奏することができる。

【0023】本発明において好ましいポッティング樹脂として、バンティコ社製LST868のR8(主剤)とH8(硬化剤)を挙げることができる。主剤のR8はビスフェノールF型エポキシ樹脂を主成分として、フィラーを約44%程度含み、粘度が約22,000mPa・s(25℃)、比重が約1.53(25℃)である。また、硬化剤のH8は主成分が脂肪族ポリアミンであり、粘度が約180mPa・s(25℃)、比重が約0.99(25℃)である。そして、静置ポッティングに使用するとき、上記主剤R8と硬化剤H8とを混合し、前述したポッティング開始時の好適な粘度100~5,000mPa・sになるように調整する。

【0024】更に好ましいポッティング樹脂としては、バンティコ社製LST868のR14(主剤)とH14(硬化剤)を挙げることができる。主剤のR14はR8と同様にビスフェノールF型エポキシ樹脂を主成分として、フィラーを約47%程度含み、粘度が約3,600mPa・s(23℃)、比重が1.49(23℃)である。また、硬化剤のH14は主成分が脂肪族ポリアミンであり、粘度が約150mPa・s(23℃)、比重が0.98(23℃)である。同様に、静置ポッティングに使用するとき、上記主剤R14と硬化剤H14とを混合し、ポッティング開始時の好適な粘度100~5,000mPa・sに調整する。

【0025】ポッティング樹脂の硬化時間は、48時間以内に硬化するものが好ましく、更に好ましくは24時間以内に硬化できるものが生産性の上から好ましい。

【0026】硬化後のポッティング樹脂の強度は、引張り強さが3~6MPa、圧縮強さが40~50MPa、曲げ強さが10~15MPa程度であればよい。中空糸膜束端を開孔状態にしてポッティングした状態での強さとしては、ケースに対する充填密度により異なるが、充填率約50%において引張り強さが2~5MPa、圧縮

強さが10~20MPa、曲げ強さが8~10MPa程度であればよい。

【0027】本発明の中空糸膜モジュールにおいて、中空糸膜の素材はポリアクリロニトリル、ポリスルホン、ポリフッ化ビニリデンなどからなり、膜表面の微細孔の径が1μm以下、特に0.005~0.5μmであるものが好ましい。このような微細孔の径を有することにより、微粒子や懸濁物質を効率よく除去できるほか、細菌やウイルスに対しても高い阻止性能を発揮することができる。

【0028】本発明は、特にケースの内部最小横断面積が150cm²以上、更に好ましくは250cm²以上の大型中空糸膜モジュールを製造する場合に有効である。また、大型ケースに収納された中空糸膜の外径を基準とした有効膜面積は、40m²以上あることが好ましく、60m²以上であれば更に好ましい。

【0029】ケースの材質は、金属およびプラスチックのいずれでもよいが、好ましく塩化ビニル樹脂、アクリロニトリル・エチレンプロピレンゴム・スチレン(AES)樹脂、アクリロニトリル・アクリルゴム・スチレン(AAS)樹脂、ポリスルホン樹脂などを使用するのがよい。

【0030】本発明は、上述のように大型中空糸膜モジュールにおける中空糸膜束の端部を接着固定する方法であるが、その樹脂の接着固定部の内側には弾性樹脂層を積層させることが好ましい。このように弾性樹脂層を中空糸膜と接着樹脂との接着界面に積層することにより、その弾性樹脂層により中空糸膜の糸切れを低減することができる。弾性樹脂層に使用する樹脂としては、シリコーンが好ましく、粘度が100~5000mPa・sであって、硬化触媒としてチタン系又は白金系を使用し、1~48時間で硬化するものがよい。

【0031】図1は、本発明により製造する中空糸膜モジュールの一例を示す。

【0032】この中空糸膜モジュールは、内部最小横断面積が150cm²以上である円筒状の本体ケース1の中に、数百~数万本の多数の中空糸膜2を収束した中空糸膜束3を充填率40~70%の範囲にして収納している。この中空糸膜束3の両端部のうち、一方の端部A(図の上端側)は、中空糸膜2の切口端を開口するように樹脂13で中空糸膜相互間が接着固定されると共に、その端部Aが本体ケース1の内壁に接着固定されている。また、他方の端部B(図の下端側)は、中空糸膜2の切口端を樹脂13で封止され、かつ中空糸膜相互間が接着固定されると共に、その端部Bを本体ケース1の内壁に接着されている。この樹脂13による端部A、Bの封止は、本発明の静置ポッティング法によって行われる。

【0033】さらに、上記のように静置ポッティング法により樹脂13で接着固定された両端部A、Bの内側に

は、それぞれ弾性樹脂 14 が積層接着されている。また本体ケース 1 内の上記端部 A、B 間に挟まれた濾過域 4 には、端部 B 側の近傍に原水供給管 5 が設けられ、また端部 A 側の近傍にエア排出管 6 が設けられている。

【0034】また、端部 A、B が接着固定された本体ケース 1 の外端側には、一方の端部 A 側にはキャップケース 1a が固定され、そのキャップケース 1a 内に濾過水流出室 7 が形成され、その濾過水流出室 7 に濾過水出口管 8 が設けられている。また、他方の端部 B 側にはキャップケース 1b が固定され、そのキャップケース 1b 内に空室 9 が形成され、その空室 9 に排水管 10 とエア供給口 12 が設けられている。また、端部 B を空気室から濾過域 4 に貫通するようにしたエア分散孔兼排水孔 11 が設けられている。

【0035】上記のような中空糸膜モジュールにおいて、被濾過水は原水供給管 5 から濾過域 4 に供給され、その濾過域 4 において中空糸膜 2 の外側から内側の空洞部へ浸出することにより濾過され、濾過水が濾過水流出*

〔ポッティング樹脂の調製〕

ビスフェノール F 型エポキシ樹脂

(バンティコ (株) 製 LST868 R8)

100 重量部

脂肪族ポリアミン系硬化剤

(バンティコ (株) 製 LST868 H8)

35 重量部

25℃で混合攪拌、真空乾燥機で脱泡後の粘度 1300 mPa・s

上記注入樹脂の中心部に温度センサーを挿入してポッティング中の発熱温度を測定したところ、最高温度は 94℃であった。

【0038】樹脂硬化後、回転鋸刃で封止部を半径方向にカットしたところ、不浸透部や亀裂は全くなく、かつ※

〔ポッティング樹脂の調製〕

ビスフェノール F 型エポキシ樹脂

(バンティコ (株) 製 LST868 R14)

100 重量部

脂肪族ポリアミン系硬化剤

(バンティコ (株) 製 LST868 H14)

33 重量部

23℃で混合攪拌、真空乾燥機で脱泡後の粘度 750 mPa・s

上記注入樹脂の中心部に温度センサーを挿入してポッティング中の発熱温度を測定したところ、最高温度は 75℃であった。

【0041】樹脂硬化後、実施例 1 と同様に封止部を半径方向にカットしたところ、不浸透部や亀裂は全く認められず、樹脂とケース間の剥離も発生していなかった。

【0042】比較例 1

ポッティング樹脂として、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂 (バンティコ (株) 製 LST868 R6) 100 重量部に脂肪族ポリアミン系硬化剤 (同 H6) 75 重量部を配合し、粘度を 500 mPa・s に調製した他は、実施例 1 と同様にしてポッティングした。

【0043】実施例 1 と同様に注入樹脂の中心部のポッティング中の発熱温度を測定したところ、最高温度は 155℃であった。

* 室 7 を経て濾過水出口管 8 から流出する。濾過操作中、エア供給口 12 からエアが供給され、エア分散孔兼排水孔 11 を介して濾過域 4 に供給され、中空糸膜 2 を揺動しながらエア排出管 6 から排出される。また、中空糸膜 2 を透過しなかった濁質分は排水時にエア分散孔兼排水孔 11 を経て、排水管 10 から排出される。

【0036】

【実施例】実施例 1

塩化ビニル製のケース (内径 19.4 mm、外径 21.6 mm: 内部最小横断面積 2.38 cm²) に、ポリアクリロニトリル樹脂製の中空糸膜 (外径 1.3 mm、内径 0.9 mm) を 12,000 本の束 (総断面積 150 cm²、接着固定部における中空糸膜の充填率 54%) にして挿入し、その端部に下記のように調製したポッティング樹脂をチューブポンプで 20 g/min で注入して、静置ポッティング法により図 1 の構造の中空糸膜モジュールを製作した。

【0037】

※樹脂とケースとの剥離も発生していなかった。

【0039】実施例 2

ポッティング樹脂の調整を下記のようにした以外は、実施例 1 と同様に中空糸膜モジュールを製作した。

【0040】

【0044】樹脂硬化後、回転鋸刃で封止部をカットしたところ、中央部に大きく亀裂が発生していた。

【0045】

【発明の効果】上述したように本発明によれば、内部最小横断面積 150 cm² 以上の大型モジュールを静置ポッティング法で製造する場合、樹脂をその硬化反応時の最高温度が 120℃以下になるように制御しながら硬化させることにより、冷却後の熱収縮を小さく抑制するため、接着固定部における不浸透部や亀裂、ケースとの剥離をなくすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明により製造される中空糸膜モジュールの一例を示す断面図である。

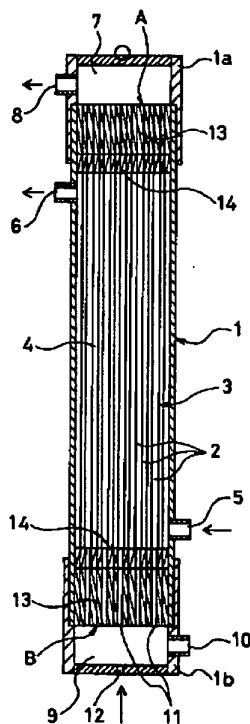
【符号の説明】

50 1 本体ケース

1 a, 1 b キャップケース
 2 中空系膜
 3 中空系膜束
 4 濾過域
 5 原水供給管
 6 エア排出管
 7 濾過水流出室

8 濾過水出管
 9 空室
 10 排水管
 11 エア分散兼排水孔
 12 エア供給口
 13 樹脂
 14 弾性樹脂

【図 1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

ターム (参考)

// B 2 9 K 63:00

B 2 9 K 63:00

B 2 9 L 31:14

B 2 9 L 31:14

(72) 発明者 畑野 征雄

滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株
 式会社滋賀事業場内

F ターム (参考) 4D006 GA02 HA02 JA13C JA13Z

JB05 JB06 MA01 MB01 MC29

MC39 MC62 PB06 PB24 PB55

4F204 AA39 AB03 AD05 AD35 AH03

AM32 AR06 EA03 EA06 EB01

EB12 EK13 EK26

4J036 AD08 JA15